

PATENTE DE INVENCION

ICI CASE Dn.26789-SPAIN.

434617

Int. Cl. C08G

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR POLIOLES POLIMEROS-MODIFICADOS

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra.

Esta invención se relaciona con un procedimiento para la obtención de materiales poliméricos, y más particularmente, para la obtención de poliéter polioles polímeros-modificados.

Ya es conocido la polimerización in situ de monó-

meros etilénicamente insaturados a poliéter polioles. Los polioles polímero-modificados así obtenidos son esencialmente dispersiones del polímero en el poliol junto con varios copolímeros de injerto en donde las cadenas poliméricas están químicamente unidas al poliol. Se han utilizado varios monómeros, especialmente acrilonitrilo y estireno, y los productos han sido reaccionados con poliisocianatos para formar poliuretanos.

Según la presente invención, se proporciona un procedimiento para la obtención de un poliol polímero-modificado, que comprende polimerizar una mezcla monomérica en presencia de un poliéter poliol que tiene un peso molecular de 1.000 a 10.000 y de un catalizador de polimerización por radicales libres, consistiendo la mezcla monomérica en 10-80 % de metacrilato de metilo, 90-20 % de acrilonitrilo y 0-10 % de un monómero que tiene por lo menos dos grupos olefinicos polimerizables, sobre una base en peso y empleándose en una cantidad de 2 a 80 % en peso con respecto al peso combinado del poliéter poliol y monómeros.

El poliéter poliol, a partir del cual se obtiene el poliol polímero-modificado, puede ser cualquier poliéter poliol que tiene un peso molecular del orden de 1.000 a 10.000. Preferiblemente, el peso molecular es de 2.000 a 6.000.

Los poliéter polioles adecuados se pueden preparar de forma conocida mediante reacción de uno o más óxidos de alquileo con un compuesto que contiene una pluralidad de átomos de hidrógeno activos. Óxidos de alquileo adecuados incluyen óxido de etileno, epíclorhidrina, óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno y óxido de estireno. Si se desea, pueden usarse mezclas de dos o más óxidos,

por ejemplo mezclas de óxidos de etileno y propileno, o, según otra variante, se puede hacer reaccionar el compuesto que contiene hidrógeno activo con dos o más óxidos de alquileno en etapas sucesivas, por ejemplo empleando óxido de propileno en la primera etapa y óxido de etileno en la segunda o, por el contrario, óxido de etileno en la primera etapa y óxido de propileno en la segunda. Compuestos que contienen una pluralidad de átomos de hidrógeno activos con los cuales se pueden hacer reaccionar los óxidos de alquileno, incluyen agua, etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, glicerol, trimetilolpropano, trietanolamina y pentaeritritol.

Poliéter polioles particularmente adecuados para emplearse en el proceso de la invención, son polioxipropileno y poli(oxipropileno-oxietileno)polioles que tienen de 2 a 4 grupos hidroxilo por molécula.

Los catalizadores de polimerización por radicales libres, empleados en la preparación de los polioles polímero-modificados, son compuestos que ya han sido descritos totalmente en la técnica anterior con respecto a la polimerización de monómeros vinílicos.

Agentes adecuados incluyen los compuestos peroxi orgánicos, tales como peróxidos, hidroperóxidos, perácidos, perésteres y percarbonatos, por ejemplo peróxido de acetilo, peróxido de propionilo, peróxido de benzoilo, peróxido de lauroilo, peróxido de estearoilo, peróxido de t-butilo, peróxido de t-amilo, peróxido de 4-clorobenzoilo, peróxido de 2,4-diclorobenzoilo, peróxido de metiletilcetona, peróxido de ciclohexanona, hidroperóxido de t-butilo, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de tetralina, perbenzoato de t-butilo, diperftalato de di-t-butilo, peracetato de t-butilo, diperftalato de di-t-butilo, peracetato de t-butilo, ácido

peracético, ácido perbenzóico, ácido perfórmico, peroxidicar-
bonato de diisopropilo y peróxido de acetilciclohexano sulfo-
nilo, compuestos azóicos por ejemplo 1,1'-azobisisobutironi-
trilo, ácido 4,4'-azobis-4-cianopentanóico, 1,1'-azobis-1-ciano
5 ciclohexano, 1,1'-azobis-1-ciclopropilpropionitrilo, 1,1'-
azobis-1,3-dimetilvaleronitrilo y sistemas redox.

Los catalizadores de radicales libres se añaden
en las cantidades usuales para las polimerizaciones vinílicas,
por ejemplo 0,01-5 % en peso, basado en el peso de la mezcla
10 monomérica.

La mezcla monomérica empleada en la preparación de
los polioles polímero-modificados se emplea preferiblemente
en una cantidad de 5 a 60 % en peso, basado en el peso combi-
nado de poliéter poliol y monómeros. Se pueden obtener tam-
15 bién productos útiles empleando de 5 a 60 % en peso de mezcla
monomérica, basado en el peso del poliéter poliol. Mezclas mo-
noméricas particularmente adecuadas son las que contienen
30-70 % de metacrilato de metilo y 70-30 % de acrilonitrilo,
en peso, proporcionando estas mezclas los productos de visco-
20 sidad más baja. Cuando sea importante que el producto tenga
poco color, deberán emplearse mezclas monoméricas que contengan
elevadas proporciones de metacrilato de metilo.

Monómeros adecuados que tienen por lo menos dos
grupos olefínicos polimerizables, que opcionalmente se pueden
25 incluir en las mezclas monoméricas en cantidades de hasta un
10 %, incluyen el dimetacrilato de glicol.

La polimerización de los monómeros en presencia del
poliéter poliol se efectúa generalmente a temperaturas de
60-140°C, dependiendo la elección de la temperatura del cata-
30 lizador particular a emplear. El método preferido consiste en

añadir la mezcla monomérica y catalizador (y opcionalmente una proporción menor del poliéter poliol) de forma gradual a la masa del poliéter poliol a la temperatura de polimerización. Si se desea, se puede usar otros métodos. Por ejemplo, el catalizador se puede añadir gradualmente a una mezcla de poliéter poliol y monómero, o la mezcla monomérica se puede añadir gradualmente a una mezcla de poliéter poliol y catalizador. Si se desea, la polimerización se puede iniciar empleando luz actínica.

En general, los polioles polímero-modificados empleados en el proceso de la invención, se cree que son dispersiones de polímeros y copolímeros de metacrilato de metilo y acrilonitrilo en poliéter poliol sin cambiar junto con varios copolímeros de injerto formados por el injerto de cadenas poliméricas y copoliméricas vinílicas sobre el poliéter poliol. Las dispersiones preparadas por el proceso de la invención tienen una distribución del tamaño de partícula más pequeña y más regularmente clasificada que los poliéter polioles modificados con acrilonitrilo/estireno.

Si se desea, los polioles polímero-modificados que tienen un cierto grado de modificación, se pueden preparar mezclando polioles modificados que tienen un grado superior de modificación con polioles sin modificar. Así, un poliol modificado, preparado por polimerización de 50 % de monómeros, basado en el peso total de poliéter poliol y monómeros, se pueden mezclar con un poliéter poliol sin modificar para producir un poliol modificado que contiene, por ejemplo 10 ó 20 % de monómeros polimerizados, basado en el peso total. El poliéter poliol sin modificar puede ser igual o diferente al poliéter poliol empleado en el proceso de modificación, pero

generalmente será uno que tenga un peso molecular del orden de 1.000 a 10.000 como anteriormente se ha descrito.

Los polioles polímero-modificados de la invención se pueden hacer reaccionar con poliisocianatos orgánicos, para producir espumas de poliuretano. Los poliisocianatos orgánicos que se pueden usar en la preparación de las espumas de poliuretano, ya han sido descritos en la técnica anterior. Poliisocianatos particularmente adecuados son los poliisocianatos aromáticos, por ejemplo tolilendiisocianato y difenilmetanodiisocianato, los cuales se encuentran en el comercio en una forma sustancialmente pura y en bruto.

También se pueden emplear diisocianatos que han sido modificados, de forma conocida, para introducir un contenido significativo de isocianurato, carbodiimida, uretonimina, biuret o halofanato. Otros poliisocianatos que se pueden usar, incluyen productos de reacción de un diisocianato con un defecto de uno o más polioles de bajo peso molecular, tales como trimetilolpropano, dipropilenglicol o tripropilenglicol. Pueden emplearse mezclas de poliisocianatos, por ejemplo mezclas de tolilendiisocianato y difenilmetanodiisocianato en bruto.

En la preparación de espumas a partir de los polioles polímero-modificados, se pueden emplear los métodos de un solo golpe, prepolímero y cuasi-prepolímero, así como cualquiera de las técnicas conocidas de espumado. Por lo tanto, se puede usar cualquiera de los agentes expansionantes conocidos. Ejemplos de agentes expansionantes adecuados, incluyen agua que reacciona con el poliisocianato formando dióxido de carbono y líquidos volátiles inertes que se vaporizan bajo la influencia de la reacción exotérmica o debido a la libera-

ción de presión en el caso de utilizarse un proceso de espumado. Ejemplos de tales líquidos son los hidrocarburos halogenados que tienen puntos de ebullición no superiores a 100°C a presión atmosférica y, preferiblemente, no superiores a 50°C, especialmente hidrocarburos clorofluorados, tales como triclorofluorometano y diclorodifluorometano. La cantidad de agente expansionante se elige de modo conocido para proporcionar espumas con la densidad deseada. En general, resulta adecuado una cantidad de 0,005 a 0,3 moles de gas por 100 g de mezcla de reacción. Si se desea, la densidad del producto se puede modificar mediante un sobre-relleno, es decir espumando la mezcla de reacción en un molde cerrado que tiene un volúmen inferior al que ocuparía la espuma resultante en el caso de que la mezcla de reacción se dejara subir libremente.

La mezcla de reacción formadora de espuma puede contener también otros ingredientes convencionales de tales mezclas de reacción. Así, la mezcla de reacción puede contener poliéter o poliéster polioles sin modificar, catalizadores, por ejemplo aminas terciarias y compuestos de estaño orgánicos, surfactantes, por ejemplo copolímeros de xiloxano-oxialquileo, agentes reticulantes o prolongadores de cadenas, por ejemplo dietanolamina, trietanolamina, etilenglicol y m-fenilendiamina, ignífugos, por ejemplo fosfatos de trihaloalquilo, y cargas, por ejemplo sulfato de bario.

Los componentes de la mezcla de reacción formadora de espuma se pueden mezclar conjuntamente de cualquier modo conveniente, por ejemplo usando cualquiera de los equipos de mezclado descritos en la técnica anterior para esta finalidad. Si se desea, algunos de los componentes individuales se pueden premezclar con el fin de reducir el número de corrien-

tes componentes que se necesitan poner en contacto entre sí en la etapa final de mezclado. Con frecuencia es conveniente tener un sistema de dos corrientes, en donde una de ellas comprende el poliisocianato o prepólímero y la segunda comprende todos los otros componentes de la mezcla de reacción.

En general, la composición de la mezcla de reacción formadora de espuma deberá ser tal que la relación de grupos isocianato a átomos de hidrógeno activos, sea prácticamente del orden de 0,90:1 a 1,2:1.

Las espumas flexibles, preparadas a partir de los poliéterpolioles modificados de la invención, tienen unos contenidos en células cerradas más bajos que las espumas preparadas a partir de los correspondientes poliéter polioles modificados con acrilonitrilo/estireno. Esto puede confirmarse examinando manualmente las espumas, teniendo las espumas preparadas a partir de los polioles modificados de la invención un tacto "hermético" inferior. También se puede confirmar por las medidas de la permeabilidad al aire sobre espumas no trituradas, teniendo las espumas preparadas a partir de los polioles modificados de la invención las mayores permeabilidades al aire.

La invención se ilustra, pero no se limita, por los siguientes ejemplos, en los cuales todas las partes y porcentajes se indican en peso.

EJEMPLO 1

320 partes de un glicerol oxipropilado, terminado en óxido de etileno, que tiene un contenido en oxietileno de 14 % y un peso molecular de 5.300, se calientan a 115°C en un matrás de cuellos múltiples, equipado con agitador, condensador, purga de hidrógeno y embudo de adición. En un periodo

de 30 minutos, y a velocidad uniforme, se añade una mezcla
consistente en 160 partes del poliéster anterior, 60 partes
de metacrilato de metilo, 60 partes de acrilonitrilo y 3 par-
tes de azobisisobutironitrilo. La temperatura se mantiene en
5 115°C durante 30 minutos más y el producto de reacción se se-
para en vacío a 20 mm de mercurio con una purga de nitrógeno
a 115°C durante 3 horas. Se añaden antioxidantes y el produc-
to se diluye con una cantidad igual del poliéster polioliol sin
modificar para producir un poliéster polioliol modificado que
10 tiene un índice hidroxilo de 28,8 mg KOH/g y que contiene 10%
de polímero vinílico basado en el producto total.

Se preparan dos espumas de poliuretano flexibles,
I y II, empleando la técnica de mezclado de laboratorio, con-
vencional, y la formulación indicada más abajo; preparándose
15 la espuma II a partir de un polioliol sin modificar, con fines
comparativos.

<u>Componente</u>	<u>Partes en peso</u>	
	I	II
Poliéster polioliol modificado como se ha descrito anteriormente (índice OH 28,8 mg KOH/g)	100	-
20 Poliéster polioliol sin modificar como se ha usado anteriormente (índice OH 32 mg KOH/g)	-	100
Agua	3,0	3,0
Dietanolamina	1,0	1,0
Fosfato de tris(2,3-dibromopro- pilo)	4,0	4,0
25 Homopolímero de dimetilsiloxano	0,2	0,2
bis(2-dimetilaminoetil)éter	0,12	0,12
Octoato estannoso	0,5	0,5
Triclorofluorometano	10	10
2,4/2,6 toliendiisocianato 80/20 destilado	35,3	36,0

Las espumas se dejan reposar durante una semana y se lleva a cabo el ensayo físico. Las espumas poseen las propiedades que se indican en la Tabla I.

EJEMPLO 2

5 Se produce un poliéter poliol modificado que contiene 10 % de polímeros vinílicos, utilizando los mismos materiales e idéntico método que los descritos en el ejemplo 1, excepto que se utilizan 0,6 partes de azobisisobutironitrilo en lugar de 3 partes.

10 A partir del poliol modificado resultante, se prepara una espuma utilizando la misma formulación que en el ejemplo 1 (espuma I) excepto que para la estabilidad de la espuma fue necesario usar 0,7 partes de octoato estannoso en lugar de 0,5 partes. Las propiedades de la espuma se ofrecen en la

15 Tabla I.

EJEMPLO 3

Se obtiene un poliéter poliol modificado, que contiene 10 % de polímero vinílico, utilizando los mismos materiales e idéntico método que los descritos en el ejemplo 1, excepto que se utilizan 6 partes de azobisisobutironitrilo en lugar de 3 partes.

20 A partir del poliol modificado resultante, se prepara una espuma empleando la misma formulación que en el ejemplo 1 (espuma I). Las propiedades de la espuma se ofrecen en

25 la Tabla I.

EJEMPLO 4

Usando el procedimiento descrito en el ejemplo 1, se prepara un poliéter poliol modificado añadiendo una mezcla de 150 partes de acrilonitrilo, 150 partes de metacrilato de metilo, 230 partes del poliéter poliol descrito en el ejem-

30

plo 1 y 7,5 partes de azobisisobutironitrilo a 470 partes del mismo poliéter polioliol. El poliéter polioliol modificado resultante, conteniendo 30 % de polímero vinílico, se utiliza en la siguiente formulación de espuma:

5	Poliéter modificado	100
	Dietanolamina	1,0
	Agua	3,0
	Surfactante de silicona	2,0
	Octoato estannoso	1,0
10	Bis(2-dimetilaminoetil)éter	0,12
	Tris(2,3-dibromopropil)fosfato	4,0
	Triclorofluormetano	10,0
	2,4/2,6-tolilendiisocianato 80/20	34,4

15 Las propiedades de la espuma se ofrecen en la Tabla 1.

EJEMPLO 5

20 Se produce un poliéter polioliol modificado, que contiene 20 % de polímero vinílico, utilizando los mismos materiales e idéntico método que los descritos en el ejemplo 1, pero omitiendo la etapa de dilución. El producto se usa en la siguiente formulación de espuma:

	Poliéter modificado	100
	Dietanolamina	1,0
	Agua	3,0
25	Homopolímero de dimetilsiloxano	0,2
	Octoato estannoso	0,5
	Bis(2-dimetilaminoetil)éter	0,12
	Tris(2,3-dibromopropil)fosfato	4,0
	Triclorofluormetano	10,0
30	80/20, 2,4/2,6-tolilendiisocianato	34,9

Las propiedades de la espuma se ofrecen en la Tabla 1.

EJEMPLO 6

5 Se prepara un poliéter poliol modificado, que contiene 10 % de polímero vinílico, según el método descrito en el ejemplo 1, excepto que se utilizan 72 partes de acrilonitrilo y 48 partes de metacrilato de metilo. A partir del poliéter poliol modificado resultante, se prepara una espuma usando la misma formulación que en el ejemplo 1 (espuma I).
10 Las propiedades de la espuma se ofrecen en la Tabla 1.

EJEMPLO 7

15 Se prepara un poliéter poliol modificado, que contiene 10 % de polímero vinílico, según el método descrito en el ejemplo 1, excepto que se utilizan 48 partes de acrilonitrilo y 72 partes de metacrilato de metilo. A partir del poliéter poliol modificado resultante, se prepara una espuma utilizando la misma formulación que en el ejemplo 1 (espuma I).
Las propiedades de la espuma se ofrecen en la Tabla 1.

EJEMPLO 8

20 Se prepara un poliéter poliol modificado, que contiene 10 % de polímero vinílico, según el método descrito en el ejemplo 1, excepto que se utilizan 24 partes de acrilonitrilo y 96 partes de metacrilato de metilo. A partir del poliéter poliol modificado resultante, se prepara una espuma utilizando la misma formulación que en el ejemplo 1 (espuma I).
25 Las propiedades de la espuma se indican en la Tabla 1.

EJEMPLO 9

30 Una mezcla de 250 partes de acrilonitrilo, 250 partes de metacrilato de metilo, 170 partes del poliéter poliol descrito en el ejemplo 1 y 12,5 partes de azobisisobutironi-

5

trilo, se añade a 330 partes del mismo poliéter poliol, en un periodo de unas 2 horas, bajo las mismas condiciones de temperatura que en el ejemplo 1. El poliéter poliol modificado resultante, que contiene 10 % de polímero vinílico, se mezcla con más cantidad del poliéter poliol sin modificar, para dar un contenido global en polímero vinílico de 10 %. A continuación se preparan espumas utilizando la misma formulación que en el ejemplo 1 (espuma I). Las propiedades de la espuma se ofrecen en la Tabla 1.

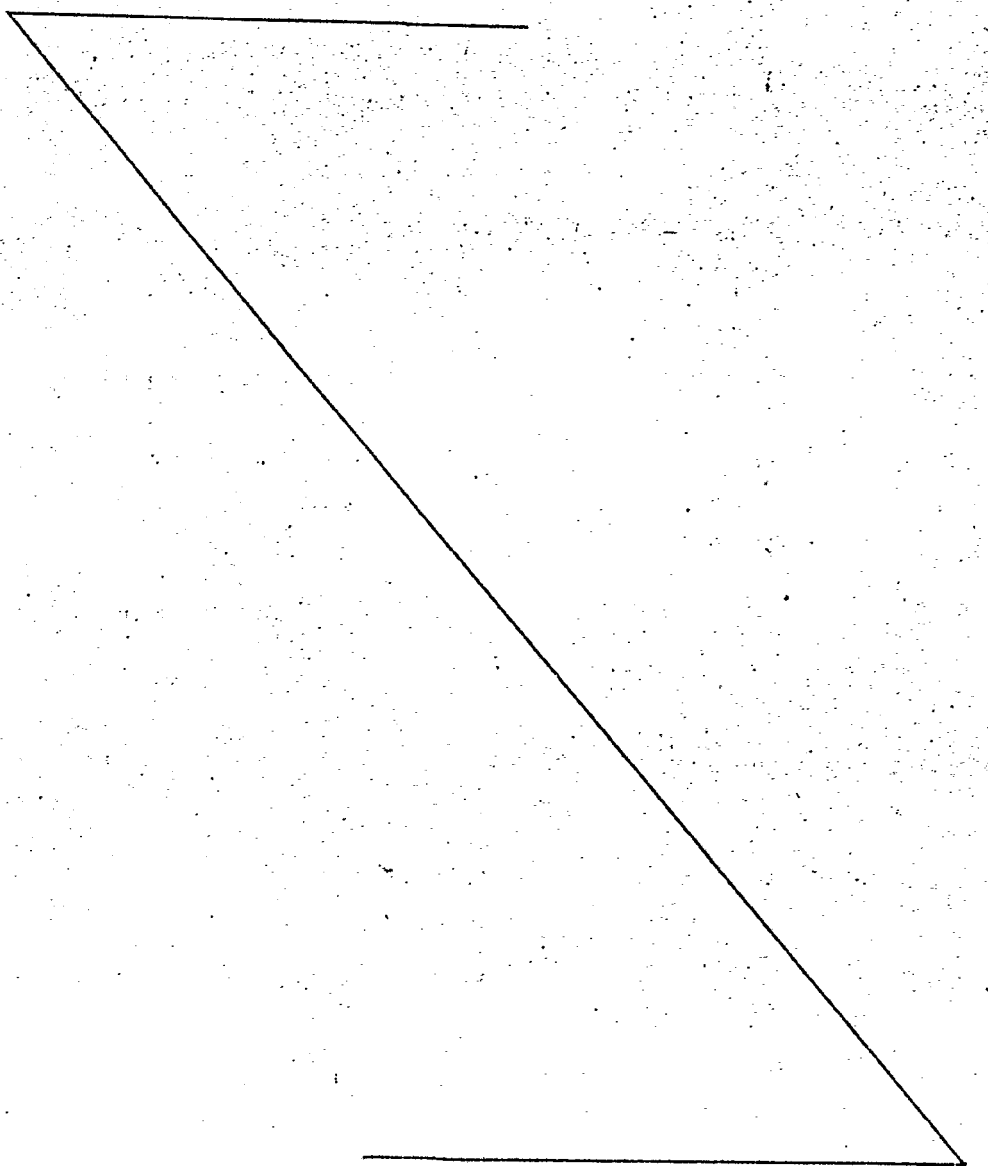


TABLA 1	Espuma a partir de poli-éter poliol sin modificar	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	
Densidad (kg/m ³)	22	22	21	21	23	23	21	22	
Resistencia a la tracción (kN/m ²)	76	94	78	106	137	124	87	106	
Resistencia al desgarro (N/m)	360	461	414	483	417	541	483	484	
Dureza por compresión (kN/m ²)	25% comp.	0,7	1,1	1,0	1,0	2,4	1,6	1,1	1,3
	40% "	0,9	1,4	1,2	1,3	3,1	2,0	1,4	1,6
	50% "	1,2	1,7	1,5	1,6	3,9	2,6	1,7	2,0
	65% "	2,1	3,1	2,7	2,9	7,4	4,1	2,8	3,8
Resiliencia	53	51	54	52	34	50	52	54	

POOR
QUALITY

10	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9
	22 106 484 1,3 1,6 2,0 3,8 54	23 97 522 1,2 1,6 2,0 3,7 52	22 102 464 0,9 1,1 1,5 2,9 52

La Tabla 1 demuestra que se obtiene una mejoría general en las propiedades de las espumas utilizando los poliéter polioles polímero-modificados de la invención en lugar de un poliéter poliol sin modificar convencional, variando los polioles modificados con respecto al uso del catalizador, contenido en polímero y composición de polímero.

EJEMPLO 10

Se produce una serie de poliéter polioles modificados, que contienen 20 % de polímero vinílico, por el método descrito en el ejemplo 1, pero omitiendo la etapa de dilución. La relación de acrilonitrilo a metacrilato de metilo en la mezcla monomérica fue variada desde un extremo de la gama especificada por la presente invención al otro extremo y, con fines comparativos, se incluyó un poliéter totalmente modificado con acrilonitrilo. Las viscosidades de los productos, medidas en un viscosímetro de tubo en U "H" normalizado, a 25°C, se muestran en la Tabla 2.

TABLA 2

<u>% de acrilonitrilo en la mezcla monomérica</u>	<u>% de metacrilato de metilo en la mezcla monomérica</u>	<u>Viscosidad 25°C cS</u>
100	0	4575
90	10	2200
80	20	2021
60	40	1914
40	60	2100
30	70	2221
20	80	4021

N O T A
=====

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse

constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con el nº 6173/74 de 11 de febrero de 1.974; acogándose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR POLIOLES POLIMERO -MODIFICADOS; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para preparar polioles polímero-modificados, caracterizado porque comprende polimerizar una mezcla monomérica en presencia de un poliéter poliol que tiene un peso molecular del orden de 1.000 a 10.000 y de un catalizador de polimerización por radicales libres, consistiendo la mezcla monomérica en 10-80 % de metacrilato de metilo, 90-20 % de acrilonitrilo y 0-10 % de un monómero que tiene por lo menos dos grupos olefinicos polimerizables, sobre una base en peso, y empleándose en una cantidad de 2 a 80 % en peso basado en el peso combinado del poliéster poliol y monómeros.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el poliéter poliol tiene un peso molecular del orden de 2.000 a 6.000.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el poliéter es un polioxipropileno o poli(oxipropileno-oxietileno)poliol que tiene de 2 a 4 grupos hidroxilo por molécula.

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la mezcla monomérica se emplea en una cantidad de 5 a 60 % en peso, basado en el

